

(19)



JAPANESE PATENT OFFICE

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

JPA 7-038814

(11) Publication number: 07038814 A

(43) Date of publication of application: 07.02.95

(51) Int. Cl

H04N 5/335

(21) Application number: 05180483

(71) Applicant: FUJITSU LTD

(22) Date of filing: 21.07.93

(72) Inventor: AWAMOTO KENJI  
SAKACHI YOICHIRO

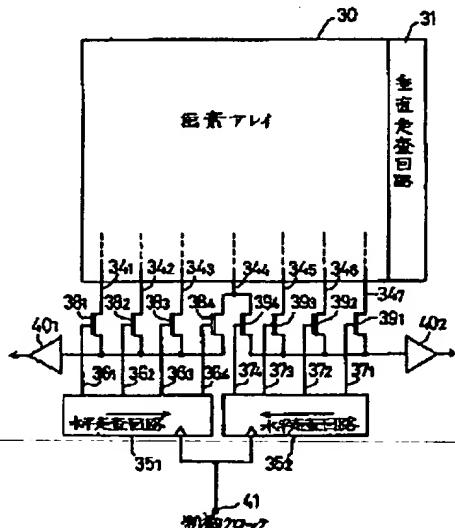
(54) SOLID-STATE IMAGE PICKUP DEVICE

(57) Abstract:

PURPOSE: To improve the quality of the monitor screen of the solid-state image pickup device by compensating an offset error and a gain error between pixel signals of plural systems.

CONSTITUTION: A signal supply circuit 34 supplies the same signal to all of plural read circuits. A correction signal generating circuit 47 generates a correction signal for eliminating the difference in the level of the signal supplied from said signal supply circuit among pixel signals read out of the read circuits. A correcting circuit 45 corrects the levels of the pixel signals read out of the read circuits with the correction signal.

COPYRIGHT: (C)1995,JPO



**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平7-33814

(43) 公開日 平成7年(1995)2月3日

(51) Int. Cl.<sup>6</sup>  
C08F 4/645  
10/00

識別記号 厅内整理番号  
MFG

F I

技術表示箇所

審査請求 未請求 請求項の数2 O L (全12頁)

(21) 出願番号 特願平5-180420

(22) 出願日 平成5年(1993)7月21日

(71) 出願人 000002004  
昭和電工株式会社  
東京都港区芝大門1丁目13番9号  
(72) 発明者 黒田 靖  
大分県大分市大字中の洲2番地 昭和電工  
株式会社大分研究所内  
(72) 発明者 柳原 久嘉  
大分県大分市大字中の洲2番地 昭和電工  
株式会社大分研究所内  
(72) 発明者 木村 誠  
大分県大分市大字中の洲2番地 昭和電工  
株式会社大分研究所内  
(74) 代理人 弁理士 寺田 實

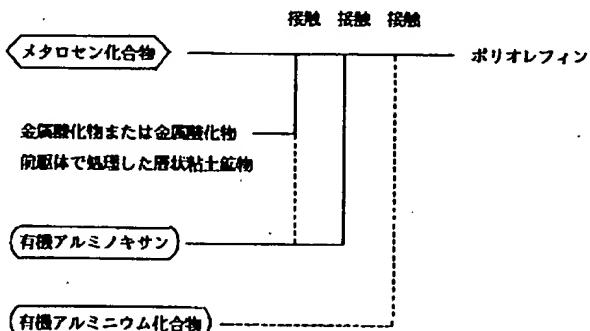
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】オレフィンの重合触媒及びポリオレフィンの製造方法

(57) 【要約】

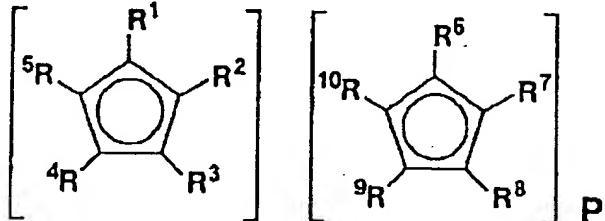
【目的】高活性で、かつ重合容器壁からポリマーが付着することのない、オレフィン重合用触媒とポリオレフィンの製造方法を提供する。

【構成】1. (a) シクロペンタジエニル基を有するメタロセン化合物と(b) 金属酸化物または金属酸化物前駆体で処理した層状粘度鉱物を必須成分とするオレフィン重合触媒。2. 上記重合触媒と有機アルミノキサンの存在下でオレフィンを重合または共重合させるポリオレフィンの製造方法。



## 【特許請求の範囲】

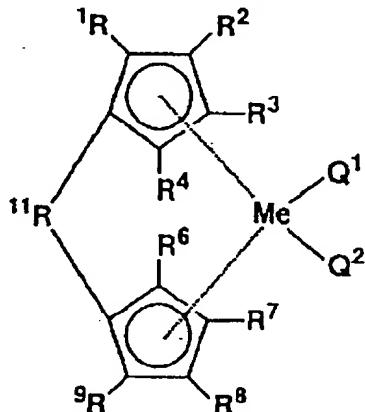
【請求項1】 (a) 一般式(1)または、一般式(2)〔式中、R<sup>1</sup>～R<sup>10</sup>は水素または炭化水素基(炭素数1～20を有するアルキル、アルケニル、アリール、アルキルアリール、アリールアルキルなどである)または炭素炭素結合を持つ4～6員環であり、それぞれ同一でも異なってもよく、R<sup>11</sup>は炭素数1～20のアルキレン基、アルキルゲルマニウムまたはアルキルケイ素であり、各Qは炭素数1～20のアリール、アルキル、



Me Q<sub>3-P</sub>

(1)

## 【化2】



(2)

【請求項2】 請求項第1項に記載のオレフィン重合触媒と

(c) 有機アルミニノキサンの存在下で、オレフィンを重合または共重合させるポリオレフィンの製造方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、オレフィン重合触媒及びこの触媒を用いたポリオレフィンの製造方法に関する。詳しくは分子量分布が狭く共重合性に優れ、かつ組成分布が狭いポリオレフィンを有機アルミニウムオキシ化合物の使用量を減少させても高活性で製造することができるオレフィン重合触媒及びこの触媒を用いたポリオレフィンの製造方法に関する。

40

## 【0002】

【従来の技術】オレフィン重合用均一系触媒としてカミンスキーカー触媒(メタロセン/メチルアルミニノキサン)が広く知られている。この触媒系は、遷移金属あたりの活性が著しく高いという特徴を有する。ポリエチレン及びエチレン- $\alpha$ -オレフィン共重合体の製造方法として、例えば、特開昭58-19309号公報にはビスシクロペンタジエニルジルコニウムジクロリドと線状あるいは環状メチルアルミニノキサンとを触媒とするエチレン及びエチレンとC<sub>3</sub>～C<sub>12</sub>の $\alpha$ -オレフィンとの共重合体の

50

アルケニル、アルキルアリール、アリールアルキル等の炭化水素基もしくはハロゲンであり、それぞれ同一でも異なってもよく、Meは周期表の第3b、4b、5bおよび6b族の遷移金属であり、pは0または1である。]で表されるメタロセン化合物と

(b) 金属酸化物または金属酸化物前駆体で処理した層状粘土鉱物を必須成分とするオレフィン重合触媒。

## 【化1】

Me Q<sub>3-P</sub>

(1)

製造方法が開示されている。最近では、 $\alpha$ -オレフィン(主にプロピレン)の重合において、立体特異性重合が可能であることが公知となっている。例えば、アタクチックポリプロピレン(Makromol. Chem., Rapid Commun. 4, 417-421(1983), 特開昭58-19309)、アイソタクチックポリプロピレン(Angew. Chem. Int. Ed. Engl., 24, 507-508(1983), J. Am. Chem. Soc., 106, 6355(1984), J. Am. Chem. Soc., 109, 6544(1987), Chem. Lett., 1853-1856(1989), 特開平2-76887), シンジオタクチックポリプロピレン(J. Am. Chem. Soc., 110, 6255, (1988))などが製造できることが公知である。この様にカミンスキーカー触媒は、遷移金属当たりの活性が大きく、共重合性にも優れ、さらに配位子の構造により種々の立体規則性のポリプロピレンを製造することが可能であるが、高価なメチルアルミニノキサンを大量に使用することが必要で工業的見地から問題がある。また、これらの触媒系は均一系であるために、生成する重合体粒子が微粉となり取扱いが困難となる上、ファウリングを起こすため工業的な安定生産が困難であった。

【0003】これらの問題を解決するために、メタロセン化合物あるいはメチルアルミニノキサンをある種の固体状態に担持する検討が行われている。例えば、特開昭61-296008、特開昭63-280703、特開

昭63-22804、特開昭63-51405、特開昭63-51407、特開昭63-54403、特開昭63-61010、特開昭63-66206、特開昭63-24803、特開平4-100808、特開平3-74412、特開平3-709、特開平4-7306号公報等において、シリカ、アルミナ、シリカアルミナなどの多孔質無機金属酸化物にメタロセン化合物とメチルアルミノキサンを担持させた固体触媒を用いたオレフィンの重合方法が開示されている。特開昭63-89505、特開昭63-152608、特開昭63-280703、特開平4-8704、特開平4-11604、特開平4-213305、特開平2-84407号公報には、上記の様な固体触媒を予備重合して用いる方法が記載されている。また、特開昭61-276805、特開平3-74415号公報においてはメチルアルミノキサンのみを担持した金属酸化物とメタロセン化合物を用いた重合方法が開示されている。特開平1-259004、特開平1-259005号公報には、シクロ pentadienyl配位子の置換基としてアルコキシラン基を持つ特殊なメタロセン化合物をシリカ等の多孔質無機金属酸化物担体に担持した触媒を用いる方法が記載されている。特開平1-207303、特開昭61-31404、特開平4-224808号公報には未脱水のシリカ等に有機アルミニウム化合物を接触させて、その担体にメタロセン化合物を担持した触媒を用いる方法が記載されている。特開平3-234710号公報にはシリカと有機アルミニウム化合物と水からなる担体にメタロセン化合物を担持した触媒を用いる方法が記載されている。特開平3-234709号公報には、ホウ素化合物と反応させたカチオン型のメタロセン化合物をシリカなどの多孔質無機金属酸化物に担持した触媒を用いる方法が記載されている。

【0004】特開昭64-6003、特開昭64-6004、特開昭64-6005、特開昭64-11104、特開昭64-11105号公報には、メタロセン化合物とアルミノキサンを有機マグネシウム化合物に担持した触媒を用いる方法が記載されている。また特開平4-211404、特開平4-211405号公報には、球状の塩化マグネシウム担体にメタロセン化合物とアルミノキサンを担持した触媒を用いる方法が記載されている。特開平3-210307、特開平3-66710号公報には、メタロセン化合物とアルミノキサンを固体状のマグネシウム化合物と共に粉碎した触媒を用いる方法が記載されている。

【0005】また、特開昭63-260903、特開平4-31403、特開平3-74411号公報には、ポリエチレン、ポリスチレンなどのポリマーにメタロセン化合物とアルミノキサンを担持した触媒を用いる方法が記載されている。特開平4-234405号公報には、ポリ(ハロゲン化メチルスチレン)に結合させたシクロ

10

20

30

40

50

pentadienyl基を用いて錯体を形成させ、固体触媒化を行う方法が記載されている。また、特開昭63-199206号公報には、固体化させたメチルアルミノキサンにメタロセン化合物を担持した触媒を用いる方法が記載されている。特開平2-292311、特開平2-300212号公報には、溶液状の触媒を予備重合することで固体化し、プロピレン重合を行う方法が記載されている。しかし、これら従来技術に記載された担持触媒は、スラリー重合法あるいは気相重合法に対する適応性は向上したもの、錯体当たりの活性が低い上、メチルアルミノキサン当たりの活性が非常に低く、コストの面で非常に問題があった。また製造されたポリマー中の残存アルミニウム濃度が高く、ポリマー物性に悪影響を与えていた。

【0006】特開平5-25214号公報には、スメクタイトにメタロセン化合物とアルミノキサンを担持した触媒を用いる方法が記載されている。この方法では、層状粘土鉱物の1つであるスメクタイトを担体として用いることにより、かさ比重の高い重合体が重合容器壁に付着することなく得られていた。しかしながら、依然として錯体当たりの活性およびメチルアルミノキサン当たりの活性が非常に低く、問題が残っている。一方、層状粘土鉱物の層間を金属酸化物で架橋する方法は広く知られている。例えば、Ceramic Bulletin 70, 1056-1058 (1991) には、スメクタイト系層状粘土鉱物(特にモンモリロナイト)の層間を、酸化アルミニウム、酸化ジルコニウム、酸化鉄、酸化クロム、酸化ビスマス、酸化アルミニウムと酸化ケイ素の混合体、酸化チタン、酸化ケイ素と酸化チタンの混合体、酸化ケイ素と酸化鉄の混合体などで架橋することによって、層状粘土鉱物の層間が広がることが報告されている。

#### 【0007】

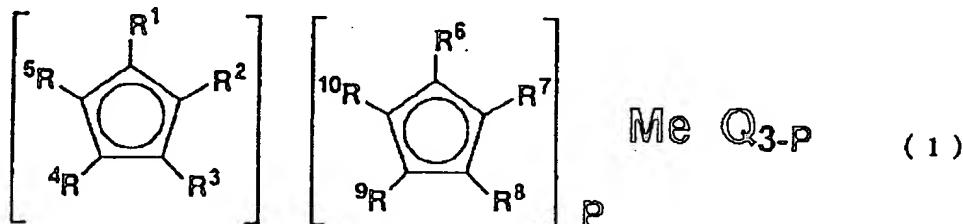
【発明が解決しようとする課題】本発明は、分子量分布が狭く共重合性に優れ、かつ組成分布が狭いポリオレフィンを、有機アルミニウムオキシ化合物の使用量を減少させても高活性で製造することが出来るオレフィン重合触媒を提供すると共に、この触媒を用いてポリオレフィンを製造することを目的としている。同時に、重合容器壁へポリマーが付着しないオレフィン重合触媒を提供することを目的としている。

#### 【0008】

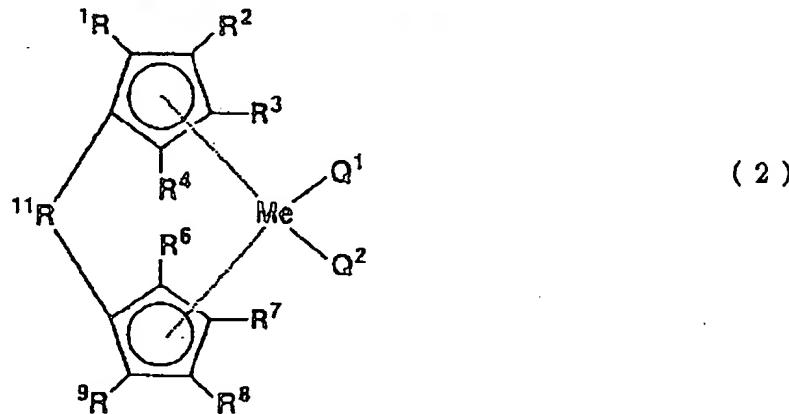
【課題を解決するための手段】本発明者らは、従来技術の問題点を解決するために鋭意研究を重ねた結果、前記の課題にかなう新規なオレフィン重合触媒成分及びポリオレフィンの製造方法を見いだし、本発明に到達した。即ち、本発明に係るオレフィンの重合触媒は、(a)一般式(1)または、一般式(2)〔式中、R<sup>1</sup>～R<sup>10</sup>は水素または炭化水素基(炭素数1～20を有するアルキル、アルケニル、アリール、アルキルアリール、アリールアルキルなどである)または炭素炭素結合を持つ4～

6員環であり、それぞれ同一でも異なってもよく、 $R^{11}$ は炭素数1～20のアルキレン基、アルキルゲルマニウムまたはアルキルケイ素であり、各Qは炭素数1～20のアリール、アルキル、アルケニル、アルキルアリール、アリールアルキル等の炭化水素基もしくはハロゲンであり、それぞれ同一でも異なってもよく、Meは周期表の第3b、4b、5bおよび6b族の遷移金属であり、pは0または1である。]で表されるメタロセン化合物と、(b) 金属酸化物または金属酸化物前駆体で処理した層状粘土鉱物とを必須成分とすることに特徴がある。さらに本発明に係るポリオレフィンの製造方法は、上記のような重合触媒と(c) 有機アルミニノキサンの存在下でオレフィンを重合または共重合させることを特徴としている。

【0009】以下に、本発明に係るオレフィン重合触媒及びこの触媒を用いたポリオレフィンの製造方法について



【化4】



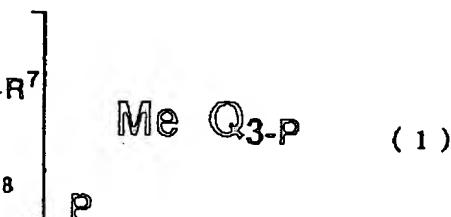
上記式において、Meは周期表の第3b、4b、5bおよび6b族の遷移金属であるが、好ましくは周期律表4b族の遷移金属、即ちチタニウム、ジルコニウム、ハフニウムから選ばれるのが好ましく、とくに好ましくはジルコニウム、ハフニウムである。上記式において、 $R^1$ ～ $R^{10}$ は水素または炭化水素基（炭素数1～20を有するアルキル、アルケニル、アリール、アルキルアリール、アリールアルキルなどである）または炭素炭素結合を持つ4～6員環であり、それぞれ同一でも異なってもよい。上記のような炭化水素基としては、例えはメチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、イソブチル基、ターシャリーブチル基、アミル基、イソアミル基、ヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基、ノニル基、デシル

40

50

て具体的に説明する。本発明に用いられるメタロセン化合物(a)は、一般式(1)または、一般式(2)〔式中、 $R^1$ ～ $R^{10}$ は水素または炭化水素基（炭素数1～20を有するアルキル、アルケニル、アリール、アルキルアリール、アリールアルキルなどである）または炭素炭素結合を持つ4～6員環であり、それぞれ同一でも異なってもよく、 $R^{11}$ は炭素数1～20のアルキレン基、アルキルゲルマニウムまたはアルキルケイ素であり、各Qは炭素数1～20のアリール、アルキル、アルケニル、アルキルアリール、アリールアルキル等の炭化水素基もしくはハロゲンであり、それぞれ同一でも異なってもよく、Meは周期表の第3b、4b、5bおよび6b族の遷移金属であり、pは0または1である。〕で表される。

## 【化3】



(3)

基、セチル基、トリメチルシリル基、フェニル基などが例示できる。上記のようなシクロペントジエニル配位子としては、たとえばシクロペントジエニル基、メチルシクロペントジエニル基、エチルシクロペントジエニル基、n-ブチルシクロペントジエニル基、t-ブチルシクロペントジエニル基、トリメチルシクロペントジエニル基、ジメチルシクロペントジエニル基、ペンタメチルシクロペントジエニル基等のアルキル置換シクロペントジエニル基、また同様の置換基を有する或いは有さないインデニル基、フルオレニル基等が例示できる。上記式において、 $R^{11}$ は炭素数1～20のアルキレン基、アルキルゲルマニウムまたはアルキルケイ素である。アルキレン基としては、メチレン基、エチレン基、プロピレン

基、イソプロピリデン基、シクロペンチリデン基、シクロヘキシリデン基、テトラヒドロピラン-4-イリデン基、ジフェニルメチレン基などが例示でき、またアルキルシリレン基としては、ジメチルシリレン基、ジフェニルシリレン基などを例示でき、またアルキルゲルマン基としては、ジメチルゲルマン基、ジフェニルゲルマン基などが例示できる。上記式において、Qは炭素数1～20のアリール、アルキル、アルケニル、アルキルアリール、アリールアルキル等の炭化水素基もしくはハロゲンであり、それぞれ同一でも異なっても良い。

【0010】以下、一般式(1)あるいは(2)で表されるメタロセン化合物についてMeがジルコニウムである場合の具体的な化合物を例示する。一般式(1)で表されるメタロセン化合物として、ビスシクロペンタジエニルジルコニウムジクロリド、ビス(メチルシクロペンタジエニル)ジルコニウムジクロリド、ビス(n-ブチルシクロペンタジエニル)ジルコニウムジクロリド、ビス(n-ブチルシクロペンタジエニル)ジルコニウムジメチル、ビス(1,3-ジメチルシクロペンタジエニル)ジルコニウムジクロリド、ビス(ペントメチルシクロペンタジエニル)ジルコニウムジクロリド、(シクロペンタジエニル)(メチルシクロペンタジエニル)ジルコニウムジクロリド、(シクロペンタジエニル)(n-ブチルシクロペンタジエニル)ジルコニウムジクロリド、(シクロペンタジエニル)(インデニル)ジルコニウムジクロリド、(シクロペンタジエニル)(フルオレニル)ジルコニウムジクロリド、シクロペンタジエニルジルコニウムトリクロリド、シクロペンタジエニルジルコニウムトリメチル、ペントメチルシクロペンタジエニルジルコニウムトリクロリド、ペントメチルシクロペンタジエニルジルコニウムトリメチル等が例示できる。また、一般式(2)で表されるメタロセン化合物としては、ジメチルシリレンビス(メチルシクロペンタジエニル)ジルコニウムジクロリド、イソプロピリデンビス(メチルシクロペンタジエニル)ジルコニウムジクロリド、エチレンビス(インデニル)ジルコニウムジクロリド、エチレンビス(4、5、6、7、-テトラヒドロ-1-インデニル)ジルコニウムジクロリド、イソプロピリデン(シクロペンタジエニル)(フルオレニル)ジルコニウムジクロリド、イソプロピリデン(シクロペンタジエニル)(インデニル)ジルコニウムジクロリド、イソプロピリデン(t-ブチルシクロペンタジエニル)(t-ブチルインデニル)ジルコニウムジクロリド、イソプロピリデン(t-ブチルシクロペンタジエニル)(t-ブチルインデニル)ジルコニウムジメチル等が例示できる。上記のようなジルコニウム化合物に於いて、ジルコニウムをハフニウムあるいはチタニウムに変えたメタロセン化合物を用いる事もできる。

【0011】本発明に用いられる金属酸化物または金属酸化物前駆体で処理した層状粘土鉱物(b)について、

以下に記す。用いられる層状粘土鉱物には特に制限はなく、カオリナイト、ディッカイト、ナクライト、ハロサイト、アンチゴライト、クリソタイル、バイロフィライト、白雲母、マーガライト、タルク、バーミキュライト、金雲母、サンソフィライト、緑泥石、モンモリロナイト、バイデライト、ノントロナイト、サボナイト、ヘクトライト、ソーコナイト等が例示される。また、これらの混合物及び混合層鉱物も含まれる。これらの中、好ましくは層間にイオン交換性の陽イオンを有するスメクタイト系層状粘土鉱物であり、該当するものとして、モンモリロナイト、バイデライト、ノントロナイト、サボナイト、ヘクトライト、ソーコナイトが例示できる。さらに好ましくは、モンモリロナイトである。また、処理する金属酸化物については、特に制限はないが、酸化アルミニウム、酸化ジルコニウム、酸化鉄、酸化クロム、酸化ビスマス、酸化アルミニウムと酸化ケイ素の混合体、酸化チタン、酸化ケイ素と酸化チタンの混合体、酸化ケイ素と酸化鉄の混合体が好ましい。金属酸化物前駆体とは、焼成することによって上記のような金属酸化物となる物質である。

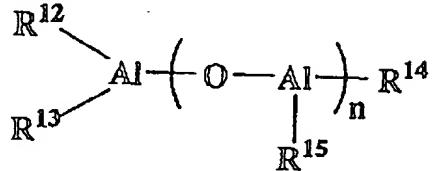
【0012】処理の方法は、層状粘土鉱物と金属酸化物または金属酸化物前駆体を溶媒中で接触させ、その後焼成する方法が好ましい。層状粘土鉱物と接触させる際は、金属酸化物よりも金属酸化物前駆体の方が好ましい。また、その際の溶媒としては特に制限はないが、好ましくは極性の有機溶媒または水が挙げられる。さらに好ましくは、水である。接触時の温度には特に制限はないが、0℃から100℃の範囲内が好ましく、さらに好ましくは、30℃から70℃の範囲内である。この接触処理過程において、層状粘土鉱物の層間に金属酸化物または金属酸化物前駆体が取り込まれると考えられており、これらの技術については既に公知である。接触させた後に焼成を行なう。焼成時の温度には特に制限はないが、100℃から600℃の範囲内が好ましい。さらに好ましくは、200℃から500℃の範囲内である。焼成時間は2～50時間の範囲内が好ましい。焼成時の雰囲気については特に制限はないが、焼成終了前に1時間以上は不活性ガス中で焼成することが好ましい。この焼成過程は、溶媒の除去並びに不純物の除去のために行われるが、上述の接触処理の際に金属酸化物前駆体を用いた場合は、この過程で層間に取り込まれた金属酸化物前駆体が金属酸化物へと変化すると考えられる。これらの技術については既に公知である。層状粘土鉱物を金属酸化物または金属酸化物前駆体で処理することにより期待できる効果を以下に示す。上述の処理によって、層状粘土鉱物は、層間に金属酸化物を取り込んだ多孔体となる。このことは、粉末X線回折法及び窒素吸着法による表面積測定によって確認することができる。多孔体となった粘土鉱物は、広い表面積を有し、処理を施さない層状粘土鉱物に較べて、より適した担体となる。また、金

属酸化物の種類を変えることによって、得られる多孔体の表面積並びに細孔分布が変化するため、錯体成分

(a) との種々の組合せの中から、より適した担体を選択することが可能となる。なお、上述処理を行なった後の金属酸化物の含有量としては、担体としての構成

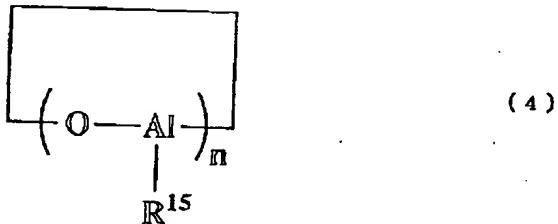
(b) 中で 0.01 ~ 80 重量% であることが好ましい。本発明に用いられる金属酸化物または金属酸化物前駆体で処理した層状粘土鉱物 (b) は、結晶水等を含んだ状態で用いても良いし、周知の方法で脱水した状態で用いてもよい。

【0013】本発明に用いられる固体触媒成分は前記の 2 成分、即ちメタロセン化合物 (a)、金属酸化物または金属酸化物前駆体で処理した層状粘土鉱物 (b) を相



( 3 )

## 【化6】



【式 (3)、(4) 中、R<sup>12</sup>、R<sup>13</sup>、R<sup>14</sup>、は、水素原子、または、炭素原子数 1 から 10 の炭化水素基であり、好ましくは、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、イソブチル基であり、特に好ましくは、メチル基、イソブチル基である。R<sup>15</sup> は、同じでも異なっていてもよく、炭素原子数 1 から 10 の炭化水素基であり、好ましくは、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、イソブチル基であり、特に好ましくは、メチル基、イソブチル基である。n は、0 から 1000 の整数であり、好ましくは、3 から 100 の混合物からなるアルミニノキサンである。また、(3) と (4) の混合物であつてもよい。】

【0015】一般式 (3)、(4) の有機アルミニウム化合物のコストの点から論ずれば、R<sup>12</sup> から R<sup>15</sup> は、イソブチル基が特に好ましい。一般式 (3)、(4) の有機アルミニウム化合物のうち、n が 1 以上であるアルミニノキサンの製法は、公知の方法を使用し得る。例えば、結晶水を有する塩類を (硫酸銅水和物、硫酸アルミ水和物) の炭化水素溶媒懸濁液にトリアルキルアルミニウムを添加する方法、あるいは、直接、水を添加する方法を例示することが出来る。R<sup>15</sup> が同じ場合は、1 種類のトリアルキルアルミニウムを用い、R<sup>15</sup> が異なる場合は、2 種以上のトリアルキルアルミニウムを用いるか、1 種類以上のトリアルキルアルミニウムと 1 種類以上のジア

30

40

50

互に接触させることにより調製される。本発明に用いられる前記の 2 成分を接触させる方法に特に限定はないが、例えばトルエン等の芳香族炭化水素系あるいはヘキサンなどの脂肪族炭化水素系の不活性溶媒中で接触させてもよく、また振動ボールミル等を用いて、機械的に接触させてもよい。また、2 成分を接触させた後、例えばトルエン等の芳香族炭化水素系あるいはヘキサンなどの脂肪族炭化水素系の不活性溶媒で洗浄しても良い。

【0014】本発明に用いられる有機アルミニノキサン (c) は、一般式 (3) または、一般式 (4) で表わされる化合物である。

## 【化5】

20 ルキルアルミニウムモノハライドを用いれば良い。上記有機アルミニノキサンは、その経時変化を抑えるために、アルコール系などの添加剤を加えたものであってもよい。また、水、ジオール等の処理によって、一般式 (3)、(4) の有機アルミニノキサンが架橋されたものであってもよい。その場合、より高分子量の、芳香族系有機溶媒に不溶なものであってもよい。また、反応系中の触媒毒を除くために、一般式 (3)、(4) で n=0 の有機アルミニウム化合物を、上記アルミニノキサンと併用してもよい。

【0016】(c) 成分は、重合時に添加してもよいが、あらかじめ (b) 成分と接触させ、固体触媒の一部として重合系に添加しても良い。(c) 成分を固体触媒の一部とする場合、固体触媒成分は 3 成分、即ち (a) メタロセン化合物、(b) 金属酸化物または金属酸化物前駆体で処理した層状粘土鉱物、(c) 有機アルミニノキサンとなる。固体触媒はこれらを相互に接触させることにより調製されるが、これらの成分の接触は 3 成分同時によく、また予め 2 成分を接触させた後、次いで 1 成分を接触させても良い。本発明に用いられる前記の 3 成分を接触させる方法に特に限定はないが、例えばトルエン等の芳香族炭化水素系あるいはヘキサンなどの脂肪族炭化水素系の不活性溶媒中で接触させてもよく、また振動ボールミル等を用いて、機械的に接触させてもよい。この際、これら 3 成分の接触順序は任意に選ばれるが、好ましくは (b) → (c) → (a) の順に接触させるか、あるいは (a) → (c) → (b) の順に接触させる方法が選ばれる。また、3 成分を接触させた後、例えばトルエン等の芳香族炭化水素系あるいはヘキサンなどの脂肪族炭化水素系の不活性溶媒で洗浄しても良い。

【0017】本発明に於て用いられる重合方法は、溶融

重合、溶液重合、スラリー重合、気相重合のいずれも可能である。また、多段重合も可能である。あるいは、オレフィンを予備重合することも可能である。本発明における重合触媒は、重合時にそのまま用いることも可能であるが、有機アルミニウム化合物と共に用いるのが好ましい。重合時に用いられる有機アルミニウム化合物はとくに限定はないが、好ましくは、トリアルキルアルミニウム、あるいはアルミノキサンである。トリアルキルアルミニウムとしては、トリイソブチルアルミニウム、トリメチルアルミニウム、トリオクチルアルミニウムが更に好ましい。アルミノキサンとしては、メチルアルミノキサン、エチルアルミノキサン、n-ブチルアルミノキサン、イソブチルアルミノキサン等が好ましい。また、前述の一般式(3)、(4)に示されるようなアルミノキサンを用いても良い。使用量については、反応系中のアルミ濃度で、0.001から10ミリモル/リットルである。またこのときの有機アルミニウム成分は、重合直前にプレミックスして使用してもよい。反応系の重合温度は制限はないが、好ましくは-30℃から200℃の範囲である。とくに好ましくは、0℃から120℃の範囲である。重合に際しての分子量調節は、公知の手段、例えば温度の選定あるいは水素の導入により行なうことができる。

【0018】本発明における重合体あるいは共重合体は、以下のような特徴を持つ。第1に幅広い範囲の分子量を有する。つまり、メタロセン種、重合温度あるいは重合時に導入する水素量により、190℃、荷重21.6 kgでのMFRが0.0001 g/10 minから190℃、荷重2.16 kgでのMFRが10000 g/10 minの範囲が製造可能である。第2に、本発明における重合体あるいは共重合体は本質的に分子量分布が狭い。つまり、ゲルパーキネーションクロマトグラフィー(GPC)から算出されるMw/Mnはおよそ2~3であり、190℃、荷重21.6 kgでのMFRと190℃、荷重2.16 kgでのMFRの比が、およそ10~25の範囲である。しかし、種々の方法によって分子量分布の制御が可能である。例えば、多段重合を行うなどプロセス的に広分子量分布化が可能である。本発明における共重合体は、本質的にランダム性に優れ、組成分布が狭い。そのため、得られた樹脂は、透明性に優れる、抽出成分が少ない、低温ヒートシール性に優れるなどの優れた特性を有する。組成分布の評価には例えばMacromolecules 15, 1150(1982)に示されているような分別による方法が最も正確であるが、簡便にはJ. Applied Polymer Science, 44, 425(1992)に示されるようにDSCを用いる方法でも良い。この方法では、例えば一般的なチグラー・ナッタ触媒で重合された組成分布の広いエチレン系共重合体は、120℃付近に融点を持ち、場合によつては100℃付近に複数の融点を持つ。一方、組成分布の狭いエチレン系共重合体では、115℃以下に短鎖分

岐数に応じた単一の融点を持つ。本発明における共重合体の短鎖分岐数は、FT-IRや<sup>13</sup>C-NMRによって同定することができる。簡便にはFT-IRを用いる方法がよく、得られた共重合体フィルムの1380 cm<sup>-1</sup>の吸光度(A1380)と4250 cm<sup>-1</sup>の吸光度(A4250)の比(A1380/A4250)から求めることが出来る。

【0019】このようにして得られるポリオレフィンは周知の方法で成形加工される。例示すれば、単軸スクリュー押出機、特殊押出機(例えば、タンデム型押出機、スリーステージ押出機、ベント式押出機、多軸スクリューパー押出機、等)を使用してフィルム、ラミネート、パイプ、シート、鋼管被覆等の押出成形、共押出成形、プロー成形、共押出プロー成形、射出成形、回転成形、ホットスタンピング成形等が行ない得る。更に特殊な使い方としては流動浸漬やエマルジョン塗料としてのコーティング等の使用法も可能である。

【0020】本発明のポリオレフィンはポリエチレン樹脂のもつ衛生性、透明性、柔軟性、強度、成形性、ヒートシール性等の性質を利用し、種々の製品に使用され得る。すなわち、包材、容器、ハウジング材料、テープ、発泡体、型物等の成形品として単層もしくは種々の基材(アルミニウム、鉄等の金属、金属蒸着体、紙、ポリエチレン、ポリプロピレン、ナイロン、EVOH、PVC、PVC、ポリエチレン、ポリスチレン、セロファン、樹脂発泡体等)との多層成形品、または混合物として用いられる。また、種々の樹脂の改善材、配合材としても使用し得る。すなわち、ポリオレフィン(例示すれば、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリイソブレン、ポリブテン、ポリメチルブテン-1、ポリメチルベンテン-1、ポリブタジエン、ポリスチレン、および前記樹脂の構成単位の共重合体たとえば、エチレン-プロピレン共重合体、ステレン-ブタジエン共重合体、または、これら樹脂の混合物、グラフト重合体、架橋体、ブロック共重合体等)、エチレン-酢酸ビニル共重合体およびその酸化物、エチレン-ビニルアルコール共重合体、含ハロゲン共重合体(例示すれば、ポリ塩化ビニリデン、ポリ塩化ビニル、ポリフッ化ビニル、ポリフッ化ビニリデン、ポリクロロブレン、塩化ゴム等)、不飽和カルボン酸およびその誘導体の重合体(例示すれば、ポリメチルメタアクリレート、ポリアルキルアクリレート、ポリアクリロニトリル、および前記重合体の構成モノマーと他のモノマーとの共重合体たとえば、アクリロニトリル-ステレン共重合体、ABS樹脂、エチレン-アルキルアクリレート共重合体、エチレン-グリジルメタアクリレート共重合体、エチレン-メタアクリル酸共重合体及びそのイオン架橋物等)、ポリアセタール、ポリカーボネート、ポリエステル(例示すれば、ポリエチレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレート等)、ナイロン(例示すれば、6-ナイロン、6,6-ナイロン、1-ナイロン、12-ナイロン、共重合ナイロン等)、

ポリフェニレンオキシド、ポリスルフォン、ポリウレタン、尿素樹脂、エポキシ樹脂、フェノールーホルムアミド樹脂、メラミン、ホルムアルデヒド樹脂、アルキド樹脂、酢酸セルロース、等を示すことが出来る。さらに本発明に係るポリオレフィンは種々のグラフト共重合体、ブロック共重合体、架橋体の原料として使用することができ、これらは他樹脂の改善材、配合材、相容化材等として有効な物となり得る。

【0021】また、本発明のポリオレフィンは必要に応じて周知の添加剤、配合剤を使用することができる。添

加剤、配合剤の例を示せば、酸化防止剤（耐熱安定剤）、紫外線吸収剤（光安定剤）、帯電防止剤、防曇剤、難燃剤、滑剤（スリップ剤、アンチブロッキング剤）、無機および有機充填剤、補強材、着色剤（染料、顔料）、発泡剤、架橋剤、香料等である。耐熱安定剤の例を示せば、フェノール系安定剤、硫黄系安定剤、またはリン系安定剤等を挙げることができ、具体的には、  
2, 6-ジ-*t*-ブチル-4-メチルフェノール、ステアリル-β-(3, 5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシフェニル) プロピオネート、1-(4-ヒドロキシ-3, 5-ジ-*t*-ブチルアミノフェニル)-3, 5-ジオクチルチオ-2, 4, 6-トリアジン、2, 2'-メチレンビス(4-メチル-6-*t*-ブチルフェノール)、2, 2'-メチレンビス(4-エチル-6-*t*-ブチルフェノール)、4, 4'-チオビス(3-メチル-6-*t*-ブチルフェノール)、1, 1, 3-トリス(2-メチル-4-ヒドロキシ-5-*t*-ブチルフェニル) ブタン、1, 3, 5-トリメチル-2, 4, 6-トリス(3, 5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシベンジル) ベンゼン、トリス(3, 5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシベンジル) イソシアヌレート、テトラキス[メチレン-3(3', 5'-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシフェニル) プロピオネート] メタン等のフェノール系安定剤、ジラウリルチオジプロピオネート、ジステアリルチオジプロピオネート、ペンタエリスリトルテトララウリルチオプロピオネート等の硫黄系安定剤、トリス(ノニルフェニル) ホスファイト、ジステアルリルペンタエリスリトルジホスファイト、テトラ(トリデシル)-1, 1, 3-トリス(2-メチル-5-*t*-ブチル-4-ヒドロキシフェニル) ブタンジホスファイト、テトラキス(2, 4-ジ-*t*-ブチルフェニル) 4, 4'-ビフェニレンジホスファイト、9, 10-ジヒドロ-9-オキサ-10-ホスファフェナ NS-10-オキサイド等の磷系安定剤を示し得る。

【0022】光安定剤としてはサリチル酸系、ベンゾフエノン系、ベンゾトリアゾール系等を挙げることができ、具体的な例示をすれば、フェニルサリチラート、*p*-オクチルサリチラート、モノグリコールサリチラート、*p*-*t*-ブチルサリチラート等のサリチル酸系安定剤、2, 4-ジヒドロキシベンゾフェノン、2-ヒドロ

10

20

30

40

50

キシ-4-メトキシベンゾフェノン、2, 2'-ジヒドロキシ-4-メトキシベンゾフェノン、2-ヒドロキシ-4-*n*-オクチルオキシベンゾフェノン、2-ヒドロキシ-4-オクタデシルオキシベンゾフェノン、2-ヒドロキシ-4-ドデシルオキシベンゾフェノン等のベンゾフェノン系安定剤、2-(2'-ヒドロキシ-5'-メチルフェニル) ベンゾトリアゾール、2-(2'-ヒドロキシ-4'-*n*-オクチルオキシフェニル) ベンゾトリアゾール等のベンゾトリアゾール系安定剤、レゾルシノールモノベンゾアート等を示し得る。

【0023】帯電防止剤、防曇剤としてはペンタエリスリットモノステアレート、グリセリンモノステアレート、グリセリンジステアレート、トリメチロールプロパンモノステアレート、ソルビタンモノパルミテート、ポリエチレングリコールモノステアレート等のエステル類、硫酸ラウリルソーダ、クロロスルホン酸ラウリル、硫酸化オレイン酸、ドデシルベンゼンスルホン酸ソーダ等の硫酸化物、磷酸モノオレイル、磷酸ジオレイル、磷酸モノラウリル、磷酸ジラウリル、磷酸モノセチル、磷酸ジセチル、磷酸モノノニルフェニル、磷酸ジノニルフェニル等の磷酸化物、N-メチルN-酢酸ソーダオレイン酸アミド、N, N-ジエタノールラウリン酸アミド等のアミド類、ラウリルトリメチルアンモニウムクロライド、ラウリルジメチルベンジルアンモニウムクロライド、ラウリルジエタノールメチルアンモニウムクロライド、ステアリルトリメチルアンモニウムメトサルフェート等の第四アンモニウム塩、ステアリルジメチルベタイン、ラウリルジヒドロキシベタイン、ラウリルジメチルスルホベタイン等のベタイン類、ポリエチレングリコール型非イオン帯電防止剤等を例示することができる。

【0024】難燃剤としては、塩素化パラフィン、塩素化ポリエチレン、無水クロレンチック酸、四臭化ビスフェノールA、四臭化無水フタル酸、ジプロモジクロロプロパン等のハロゲン系難燃剤、トリスクロロエチルホスフェート、ビスクロロプロピルクロロエチルホスフェート、リン酸エステル等の磷系難燃剤、酸化アンチモン、水酸化マグネシウム等の非ハロゲン型難燃剤等を例示することができる。

【0025】滑剤（広義にスリップ剤、アンチブロッキング剤等を含む）としては炭化水素系として流動パラフィン、天然パラフィン、マイクロワックス、合成ワックス、低分子量ポリエチレン等を、脂肪酸系としてステアリン酸等を、脂肪酸アミド系として脂肪酸アミド、アルキレンビス脂肪酸アミド等を、例えばステアリン酸アミド、バルミチン酸アミド、メチレンビスステアリルアミド、エチレンビスステアリルアミド、オレイン酸アミド等を、エステル系として脂肪酸の低級アルコールエステル、脂肪酸の多価アルコールエステル、脂肪酸のポリグリコールエステル等を、脂肪酸低級アルコールエステルとしてステアリン酸ブチル等を、アルコール系として脂

肪族アルコール、多価アルコール、ポリグリコール等を、金属石鹼等を挙げることができる。

【0026】充填剤としてはカーボンブラック、ホワイトカーボン、炭酸カルシウム、含水塩基性炭酸マグネシウム、粘土、けい酸塩鉱物、天然けい酸、アルミナ水和物、硫酸バリウム、硫酸カルシウム、金属粉、有機充填剤(たとえば、木粉、果実殻粉、セルローズ系等)等を、補強材としては石綿、ガラス繊維、炭素繊維、ステンレス繊維、アルミニウム繊維、チタン酸カリウム繊維、アラミド繊維、ガラスピース、アルミニウムフレーク、等を示し得る。

【0027】着色剤(染料、顔料)としては、酸化チタン、酸化亜鉛、硫酸バリウム、カーボンブラック、アニリンブラック、鉛白、カドミウム黄、黄鉛、ジンククロメート、黄土、ハンザイエロー、赤色酸化鉄、リソールレッド、アリザリンレーキ、カドミウムレッド、弁柄、キナクリドンレッド、コバルトバイオレット、群青、コバルトブルー、フタロシアニンブルー、フタロシアニングリーン、クロムグリーン、アルミ粉、ブロンズ粉等を示し得る。

【0028】発泡剤としては、炭酸アンモニア、重碳酸ソーダ、亜硝酸ソーダ、等の無機発泡剤、ジニトロソベンタメチレンテトラミン、ジメチルジニトロソテレフタルアミド等のニトロソ系発泡剤、ベンゼンスルホニルヒドラジド、p-トルエンスルホニルヒドラジド、p-p'オキシビス(ベンゼンスルホニルヒドラジド)、ジスルホンヒドラジドジフェニルスルホン等のスルホヒドラジド系発泡剤、アゾビスイソブチロニトリル、アジカルボンアミド等のアゾ系発泡剤等を挙げることができる。

【0029】架橋剤としてはラジカル重合開始剤として前出の各種過酸化物が使用できるが架橋助剤としてラウリルメタクリレート、エチレングリコールジメタクリレート、トリメチロールプロペントリメタクリレート等のメタクリレート系化合物、ジアリルスマレート、ジアリルフタレート、トリアリルイソシアヌレート、等のアリル系化合物、p-キノンジオキシム、ジベンゾイルキノンジオキシム、等のキノンジオキシム系化合物、またはジビニルベンゼン、ビニルトルエン、1, 2ポリブタジエン等の化合物を併用する事により架橋効率を高めることもできる。さらに架橋に関しては、これらの架橋剤を使用せず電離性放射線(電子線、X線、γ線等)等の高エネルギーを利用して架橋する技術を利用することも可能である。香料としては、ムスク、シベット、カストリウム、アンバーグリス等の天然香料、各種合成香料、マスキング剤等が使用できる。

【0030】これら添加剤の配合に当たっては、さきに説明した様に重合ラインでペレット化する際に添加することもできるが、従来から行なわれている様にペレットと添加剤とをパンパリー・ミキサー、ロール、各種押出器

等を利用して混練するのが普通である。場合によっては溶融混合せずにペレットと添加剤をドライブレンドした後直接成形機にかけて成形することも可能である。

【0031】

【実施例】次に本発明を実施例によって具体的に説明する。なお物性測定に使用した分析機器は下記の通りである。融点はパーキンエルマー(DSC-7)を用い、10°C/m inの条件で測定した。立体規則性は<sup>3</sup>C-NMR(日本電子製EX-400)により求められ、m m、m r、r rのシグナルの強度比として評価された。また、分子量は、ゲルパーミネーションクロマトグラフィーWaters-150C(GPCカラムShodex)により見積られた。

【0032】実施例 1

[担体調製] 1N塩酸800mlを攪拌しながら、これにチタンイソプロポキサイド58.5mlを滴下し、その後室温で3時間攪拌した。この溶液を、モンモリロナイト(クニミネ工業(株)製「クニピアF」)5gを500ml中に懸濁させた液に滴下し、滴下終了後室温で3時間攪拌した。この懸濁液中の固形分を遠心分離によって分取し、空気気流下300°Cで10時間焼成した後、続けて窒素気流下300°Cで5時間焼成した。得られた固体を窒素下で粉碎することにより、酸化チタンにより層間を架橋したモンモリロナイト担体を得た。得られた担体と原料として用いたモンモリロナイトの粉末X線回折図を図1に示す。また、得られた担体及び原料として用いたモンモリロナイトの比表面積は、それぞれ214m<sup>2</sup>/g、28.7m<sup>2</sup>/gであった。

[触媒調製] 十分に窒素置換した100mlフラスコに乾燥トルエンを加え、そこに上記方法により調製した担体1.0gを懸濁させた。次いで、メチルアルミノキサン(東ソー・アクソ製、2.52Mトルエン溶液)2.3mlを加え、室温にて1時間攪拌した。トルエンを減圧下留去した後、乾燥トルエンに再懸濁させた。そこに、エチレンビスインデニルジルコニウムジクロリド11.9mgを50mlのトルエンに溶解させた溶液を加え、室温にて1時間攪拌した。その後、減圧下トルエンを留去することで、固体触媒を得た。

[重合] 十分に窒素置換した内容積1.5リットルのSUS製オートクレーブにイソブタン800ml、上記方法により調製した固体触媒30mg、トリイソブチルアルミニウムのヘキサン溶液(1.0M)1.6mlを加え、攪拌しながら70°Cに昇温した。この時点で、オートクレーブ内の圧力が10kg/cm<sup>2</sup>を示した。オートクレーブ内の圧力が13kg/cm<sup>2</sup>となるまでエチレンを加え、この圧力を保つようにエチレンを供給し続けた。1時間後、バージして重合を停止した。ポリエチレンの収量は37gであり、重合容器壁への付着は見られなかった。固体触媒当たりの活性は1230g-ポリマー/g-触媒・hr、錯体当たりの活性は97100

g-ポリマー/g-錯体・h<sub>r</sub>、メチルアルミニノキサン当たりの活性は3700 g-ポリマー/g-メチルアルミニノキサン・h<sub>r</sub>であった。このポリエチレンのMwは3.0×10<sup>5</sup>、Mw/Mnは2.8であった。

#### 【0033】実施例2

固体触媒は実施例1で調製したものを用いた。重合時にトリイソブチルアルミニウムのヘキサン溶液を加えなかった以外は、実施例1と同様の方法で重合を行なった結果、1.0 g のポリマーを得た。

#### 【0034】実施例3

十分に窒素置換した内容積1.5リットルのSUS製オートクレーブに、実施例1で調製した固体触媒を40 mg、トリイソブチルアルミニウムのヘキサン溶液(0.5 M)を6 ml 加えた後、プロピレンを8 mol 加え、70℃に昇温して重合を開始した。1時間後、ページして重合を停止した。ポリプロピレンの収量は51 g であり、重合容器壁へのポリマーの付着は見られなかつた。固体触媒当たりの活性は1270 g-ポリマー/g-触媒・h<sub>r</sub>、錯体当たりの活性は108000 g-ポリマー/g-錯体・h<sub>r</sub>、メチルアルミニノキサン当たりの活性は3890 g-ポリマー/g-メチルアルミニノキサン・h<sub>r</sub> であった。このポリプロピレンのMwは3.0×10<sup>4</sup>、Mw/Mnは2.6であり、Tmは134℃、mmは96.0%であった。

#### 【0035】実施例4

【担体調製】1 N 塩酸60 ml を搅拌しながら、これにチタンイソプロポキサイド4.4 ml を滴下し、その後室温で3時間搅拌し、酸化チタンゾル溶液を得た。テトラエトキシシラン50.0 g、2 N 塩酸12 ml、エタノール15 ml を混合し、室温で1時間搅拌し、酸化ケイ素ゾル溶液を得た。上記で得られた酸化チタンゾル溶液全量と酸化ケイ素ゾル溶液全量を混合し、室温で1時間搅拌した。この溶液を、モンモリロナイト5 g を水500 ml 中に懸濁させた液に滴下し、滴下終了後室温で3時間搅拌した。この懸濁液中の固形分を遠心分離によって分取し、空気気流下500℃で10時間焼成した後、続けて窒素気流下500℃で5時間焼成した。得られた固体を窒素下で粉碎することにより、酸化ケイ素と酸化鉄の混合体により層間を架橋したモンモリロナイト担体を得た。得られた担体の比表面積は、450 m<sup>2</sup>/g であった。

【触媒調製】担体として、上記方法で調製した酸化ケイ素と酸化チタンの混合体により層間を架橋したモンモリロナイト担体1.0 g を用いた以外は、実施例1と同様の方法で触媒調製を行なった。

【重合】固体触媒として上記方法で調製した固体触媒35 mg を用いた以外は、実施例1と同様の方法で重合を行なった結果、28.5 g のポリエチレンを得た。

#### 【0036】実施例5

【担体調製】Materials Research Bulletin, 19, 161-1 50

68 (1984) に記載された方法で合成した三核鉄錯体 ([Fe<sub>3</sub>(OCOCH<sub>3</sub>)<sub>7</sub>O·2H<sub>2</sub>O]NO<sub>3</sub>] 3.5 g を水100 ml に溶解し、酸化鉄前駆体溶液を得た。テトラエトキシシラン50.0 g、2 N 塩酸12 ml、エタノール15 ml を混合し、室温で1時間搅拌し、酸化ケイ素ゾル溶液を得た。上記で得られた酸化鉄前駆体溶液全量と酸化ケイ素ゾル溶液全量を混合し、pHが2.1となるまで0.2 N 水酸化ナトリウム水溶液を加え、1時間室温で搅拌した。この溶液を、モンモリロナイト5 g を水500 ml 中に懸濁させた液に滴下し、滴下終了後室温で3時間搅拌した。この懸濁液中の固形分を遠心分離によって分取し、空気気流下500℃で10時間焼成した後、続けて窒素気流下500℃で5時間焼成した。得られた固体を窒素下で粉碎することにより、酸化ケイ素と酸化鉄の混合体により層間を架橋したモンモリロナイト担体を得た。得られた担体の比表面積は、483 m<sup>2</sup>/g であった。

【触媒調製】担体として、上記方法で調製した酸化ケイ素と酸化鉄の混合体により層間を架橋したモンモリロナイト担体1.0 g を用いた以外は、実施例1と同様の方法で触媒調製を行なった。

【重合】固体触媒として上記方法で調製した固体触媒41 mg を用いた以外は、実施例1と同様の方法で重合を行なった結果、31.2 g のポリエチレンを得た。

#### 【0037】比較例1

十分に窒素置換した内容積1.5リットルのSUS製オートクレーブにイソブタン800 ml、エチレンビスイソデニルジルコニウムジクロリド11.9 mg を50 ml のトルエンに溶解させた溶液1.5 ml、メチルアルミニノキサン(東ソークリーク製、2.52 M トルエン溶液)1.6 ml を加え、搅拌しながら70℃に昇温した。この時点で、オートクレーブ内の圧力が10 kg/cm<sup>2</sup> を示した。オートクレーブ内の圧力が13 kg/cm<sup>2</sup> となるまでエチレンを加え、この圧力を保つようにエチレンを供給し続けた。1時間後、ページして重合を停止した。ポリエチレンの収量は約0.5 g であり、重合容器壁に付着して得られた。

#### 【0038】比較例2

【触媒調製】担体として、窒素気流下200℃で10時間焼成したモンモリロナイト担体1.0 g のみを用いた他は、実施例1と同様の方法で触媒調製を行なった。

【重合】固体触媒として上記方法で調製した固体触媒30 mg を用いた以外は、実施例1と同様の方法で重合を行なった。ポリエチレンの収量は8.2 g であり、その内の一部は重合容器壁に付着して得られた。固体触媒当たりの活性は273 g-ポリマー/g-触媒・h<sub>r</sub>、錯体当たりの活性は21500 g-ポリマー/g-錯体・h<sub>r</sub>、メチルアルミニノキサン当たりの活性は820 g-ポリマー/g-メチルアルミニノキサン・h<sub>r</sub> であった。

#### 【0039】

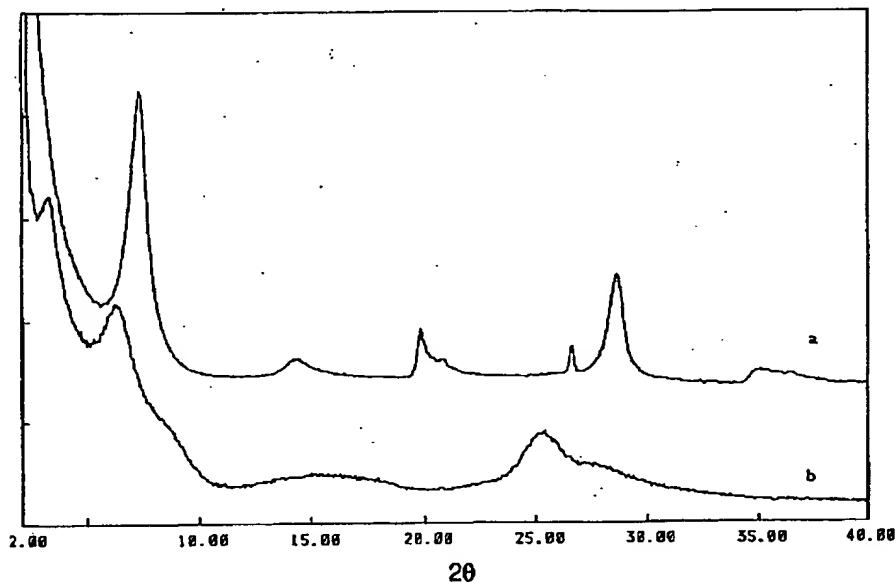
【発明の効果】本発明で得られる触媒を用いることにより、共重合性が良好なポリオレフィンまたは立体規則性の高いポリオレフィンを重合容器壁に付着させる事なく製造する事が可能である。また、触媒成分の使用量を減少させることも可能であり、触媒残渣が少ないポリマーを得ることができる。以上の点より、工業上その価値が高い。

## 【図面の簡単な説明】

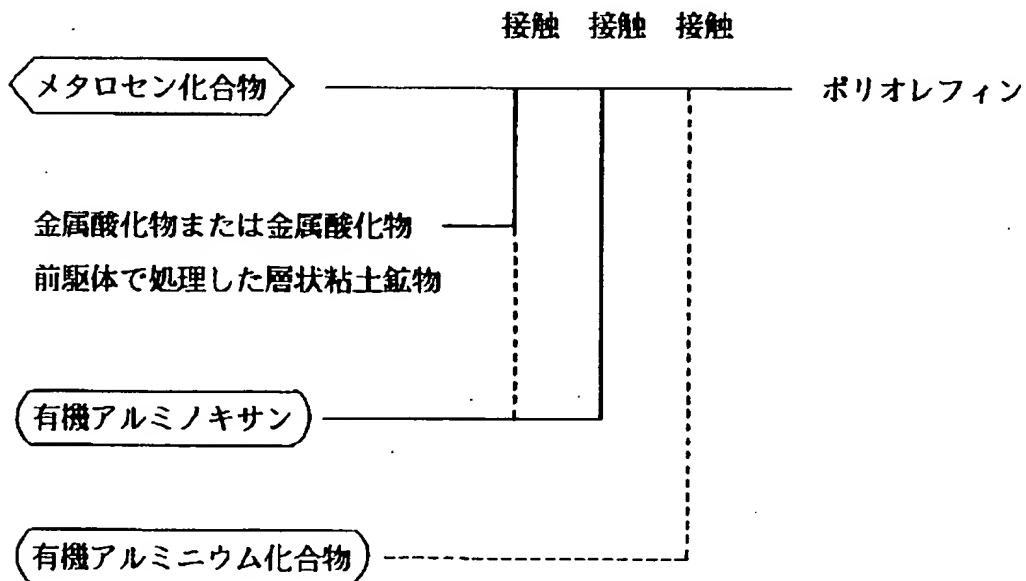
【図1】モンモリロナイトと酸化チタンで層間を架橋したモンモリロナイトのX線回折図である。a : モンモリロナイト, b : 酸化チタンで層間を架橋したモンモリロナイト。

【図2】本発明のオレフィンの重合方法にかかるフローチャート図である。

【図1】



【図2】



フロントページの続き

(72)発明者 稲沢 伸太郎  
大分県大分市大字中の洲2番地 昭和電工  
株式会社大分研究所内